DIE ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION DES AMMONIAKS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

GUSTAV OESTERHELD

AUS BASEL

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

SONDERABDRUCK

AUS DER ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. A. Bernoulli.

Basel, den 9. Januar 1914.

Prof. Dr. H. RUPE
Dekan.

MEINEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0149

Die elektrochemische Oxydation des Ammoniaks.

Von

G. Oesterheld.

Mit 7 Figuren im Text.

Einleitung.

Während die elektrochemischen Reduktionsprozesse theoretisch und praktisch weitgehend durchforscht sind, haben sich der elektrolytischen Oxydation nach beiden Richtungen größere Schwierigkeiten entgegengestellt. Es liegen auf diesem Gebiete bis jetzt verhältnismäßig wenig systematische Untersuchungen vor; der Grund ist wohl darin zu suchen, daß keine chemisch unveränderliche Anode existiert. Die theoretische Behandlung wird dadurch kompliziert, denn die katalytische Beeinflussung des Vorganges durch die oxydierte Anode ist meist unverkennbar. Die rein praktische Verwendung der elektrolytischen Oxydationsmethode ist ebenfalls von untergeordneter Bedeutung geblieben, weil der anodische Sauerstoff mit Nichtelektrolyten und organischen Körpern nur langsam reagiert und die schlechte Ausbeute das Verfahren unrationell gestaltet.

In vielen Fällen hat sich gezeigt, daß die Oxydation stufenweise vor sich geht und zuerst die niedrigsten Oxydationsprodukte erhalten werden. Merkwürdigerweise kann die Reaktion sogar bei Körpern stehen bleiben, die chemisch sehr leicht oxydierbar sind.[1]

Bei der Oxydation des Ammoniaks sind bis jetzt nur Nitrit, bzw. Stickstoff, und Nitrat beobachtet worden. Dies ist um so mehr auffallend, wenn man sich der Mannigfaltigkeit der wasserstoff-sauerstoffhaltigen Stickstoffderivate und der zahlreichen Reduktionsprodukte der Salpetersäure und der aromatischen Nitrokörper erinnert.

Ich habe das Studium der elektrochemischen Ammoniakoxydation von den angedeuteten Gesichtspunkten aus wieder aufgenommen und den Grund für den scheinbar einfachen Verlauf darin gefunden,

[1] K. Elbs, *Z. f. Elektrochem.* **2** (1896), 522, Oxydation von p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzylalkohol. — Law u. Perkin, *Chem. News* **92** (1905), 69, Oxydation der Benzolhomologen zu Aldehyden.

daß die zu erwartenden Zwischenprodukte auch gegenüber elektrolytischem Sauerstoff außerordentlich unbeständig sind, und darum nur unter speziellen Bedingungen nachgewiesen werden können.

Die ersten Beobachtungen über die Ammoniakelektrolyse gehen auf den Beginn des 19. Jahrhunderts zurück. Bei den Versuchen, die Zusammensetzung des Ammoniaks zu bestimmen und Ammoniumamalgam darzustellen, beobachteten Berzelius und Faraday[1] das Entweichen von Stickstoff am positiven Pol. Der bekannte Hofmannsche Vorlesungsversuch der volumetrischen Analyse einer mit Natriumchlorid vermischten Ammoniaklösung beruht auf diesen Beobachtungen.

Zur Stütze physiologisch-chemischer Theorien hat E. Drechsel[2] Ammoncarbaminatlösungen mit Wechselstrom elektrolysiert und dabei kleine Mengen von Harnstoff erhalten. B. Gerdes[3] untersuchte die dabei durch Angriff der Platinelektroden als Hauptprodukt entstehenden Hexaminplatinsalze. In der Lösung konnten außerdem Ammoniumnitrit und -nitrat nachgewiesen werden.

Harnstoff bildet sich in etwas größerer Menge, wenn eine Kohlenanode in Ammoniak oxydiert wird. Die gleichzeitige Bildung von Nitrat erwähnt Millot[4] nicht. Dieselbe wurde bei einer späteren Reproduktion dieser Versuche von A. Brochet und G. Boiteau[5] eingehender studiert. Die Ausbeuten an Nitrat waren in den verwendeten, ziemlich konzentrierten Ammoncarbonat- und -nitratlösungen gering. Nitrit zeigte sich nur in Spuren; gleichzeitig wurde reichlich Stickstoff entwickelt.

K. Elbs[6] machte gelegentlich der Ammonpersulfatdarstellung darauf aufmerksam, daß beim Ammoniakalischwerden des Elektrolyten die Sauerstoff- und Persulfatbildung einer immer stärker werdenden Stickstoffentwickelung Platz macht.

Die Bildung von Nitrit und Nitrat bei der Elektrolyse ist später noch einige Male beobachtet worden, doch haben erst W. Traube, A. Biltz und A. Schönewald[7] die elektrolytische Nitritbildung eingehender und im Hinblick auf technische Brauchbarkeit untersucht.

---

[1] H. Danneel, Spez. Elektrochemie, S. 210. Halle a. S. 1903.
[2] *Journ. prakt. Chem.* [2] **22** (1880), 476.
[3] *Journ. prakt. Chem.* [2] **26** (1884), 257.
[4] *Compt. rend. Acad. d. Sc.* **101** (1885), 432.
[5] *Bull. soc. chim. de France* [4] **5** (1909), 667.
[6] *Z. f. Elektrochem.* **2** (1895), 249.
[7] *Ber.* **37** (1904), 3130; **38** (1905), 83, 828; **39** (1906), 166.

Angeregt durch die zum Teil schon von C. F. Schönbein berührenden Beobachtungen, wonach sich Ammoniak bei Gegenwart von Kupfer an der Luft oxydiert, konnten sie nachweisen, daß die elektrolytische Oxydation durch die Anwesenheit von Kupferverbindungen ebenfalls sehr gefördert wird. Sie setzen ammoniakhaltige Natronlauge der Einwirkung des Stromes aus. Platinanoden gaben verschwindende Ausbeuten an Nitrit, denn die Oxydation von Nitrit zu Nitrat verläuft an diesem Metall mit großer Leichtigkeit, dagegen ließen sich an einem Tetrammincuprisalze enthaltenden Elektrolyten an Eisenanoden ausgezeichnete Ausbeuten erzielen. Der Nitritgehalt der Lauge konnte allerdings nicht weit gesteigert werden, da sich der Übergang in Nitrat durch die sauerstoffübertragende Wirkung der Kupferkomplexe ebenfalls als begünstigt erwies. Bei einem bestimmten Maximalgehalt an Nitrat nahm, trotz genügendem Ammoniaküberschuß, die Geschwindigkeit der letztgenannten Reaktion derart zu, daß das schon gebildete Nitrit wieder vollständig verschwand.

In die gleiche Zeit fallen die Arbeiten von Erich Müller und F. Spitzer.[1] Diese Autoren zeigten die ausschlaggebende Bedeutung der Hydroxylionenkonzentration für den Verlauf der Oxydation. Die merkwürdige, plötzlich überhandnehmende Weiteroxydation des Nitrits klärte sich durch die Verarmung des Anodenraumes an der Natronlauge auf. Als Elektrolyt verwendeten sie bei ihren Untersuchungen durchweg Natronlauge mit einem verhältnismäßig geringen Gehalt an NH_3. An Platin betrug die Ausbeute an Nitrat ca. 30%, an Gasen 40%. Stets stellten sich an der Anode Stromverluste, zum Teil bis über 34%, ein, deren Aufklärung nicht gelang. Daß nur Spuren von Nitrit erhalten werden konnten, fanden Müller und Spitzer darin begründet, daß die Anwesenheit der sonst indifferenten Nitrationen das Anodenpotential des Platins in alkalischer Lösung stark erhöht. Die fernere Untersuchung über den Einfluß des Anodenmaterials, der Anwesenheit verschiedener Metallsalze im Elektrolyten und von Oxydschichten auf der Anode, zeigte, wie die Gegenwart von Kupferverbindungen das Anodenpotential besonders stark erniedrigt und die Nitritausbeute am günstigsten gestaltet, somit die katalytische Wirksamkeit des Kupfers kaum bestritten werden kann. Die Stickstoffentwickelung, die an Platin beinahe die Hälfte der Stromarbeit auf sich

[1] *Z. f. Elektrochem.* **9** (1905), 917.

lenkt, wurde dem sekundären Zerfall von Ammoniumnitrit dicht an der Anode zugeschrieben.

Von einem durchaus anderen Ausgangspunkt her streiften die Arbeiten von F. Fichter und H. Kappeler[1] das Gebiet der elektrolytischen Ammoniakoxydation. Die Theorien Drechsels über die Harnstoffbildung mit Wechselstrom stehen in offenkundigem Widerspruch mit den neueren Vorstellungen über die Vorgänge bei der Wechselstromelektrolyse. Dadurch war die Vermutung nahegelegt, Drechsels Harnstoffsynthese möchte keine spezifische Wechselstromreaktion sein. Die Versuche, durch die Einwirkung von Gleichstrom auf Ammoncarbonatlösungen Harnstoff zu erhalten, waren indessen anfänglich erfolglos. Als Hauptprodukt traten größere Mengen Ammonnitrat auf; an der Anode entwickelte sich bloß Sauerstoff, kein Stickstoff, die Umwandlung von Ammoniak in Nitrat ging daher ohne Materialverlust von statten. Der Stromausbeute erwiesen sich Erhöhung von Temperatur und Stromdichte als günstig. Bei 50—60° und der hohen Stromdichte von 0.6 Amp./qcm betrug die Ausnutzung des Stromes zur Nitratbildung 96.7%. Den geeignetsten Elektrolyten glaubten sie in Lösungen, in denen das Verhältnis von $\frac{CO_3''}{2}$ zu NH_4' 0.55 ist, gefunden zu haben.

Durch Verwendung höchstkonzentrierter Ammoniak-Ammoncarbaminatlösungen konnten dann Fichter, Stutz und Grieshaber[2] die Harnstoffsynthese mit Gleichstrom verwirklichen.

Die weitere Verfolgung der Reaktion führte zur Hypothese, daß das Carbaminat an der Anode zunächst zu Formamid reduziert und dieses dann in der ammoniakalischen Lösung zu Harnstoff oxydiert werde. Die Reduktion der Carbaminatanionen zu Formamid schreibt Fichter einem an der Anode entstehenden Reduktionsmittel zu, im Sinne der von R. Luther[3] beobachteten Fälle, wonach bei der Oxydation einzelner Körper aus diesen energischere Reduktionsmittel entstehen können. Fichter und Grieshaber fanden an der Anode beträchtliche Stromverluste und im entweichenden Gas ca. 4.8% eines mit Wasserstoff explodierbaren Gases, das als Stickoxydul erkannt wurde.

Im Zusammenhang damit hat Fichter die Vermutung ausge-

[1] *Z. f. Elektrochem.* **15** (1909), 937.
[2] *Z. f. Elektrochem.* **18** (1912), 647.
[3] *Z. f. Elektrochem.* **8** (1902), 645.

sprochen,[1] daß die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks über mehrere Zwischenstufen vor sich gehe.

Die vorliegende Arbeit enthält das experimentelle Material zur Stütze dieser Ansicht, und erlaubt die vollständige Theorie der elektrochemischen Oxydation des Ammoniaks zu entwickeln.

Meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. Fr. Fichter, spreche ich für die Anregung zu dieser Untersuchung meinen bleibenden Dank aus.

Ebenso ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. A. Bernoulli für die liebenswürdige Überlassung seiner Präzisionsinstrumente zu danken.

A. Identifizierung der bei der Elektrolyse von Ammoniak entstehenden Produkte.

Die bis jetzt aufgefundenen Oxydationsprodukte, Stickstoff, Nitrit und Nitrat, lassen sich ohne weiteres nach den üblichen Methoden erkennen und messen. Der Bestimmung des Stickstoffoxyduls stellen sich einige Schwierigkeiten entgegen. In erster Linie macht sich die Leichtlöslichkeit des Gases unangenehm bemerkbar. Wasser löst bei Zimmertemperatur beinahe ein gleiches Volumen, Alkohol das vierfache. Ähnlich verhalten sich flüssige Kohlenwasserstoffe und andere organische Flüssigkeiten. Beim Auffangen der an den Elektroden entweichenden Gase ist somit Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit geboten. Im Anodengas stecken dann aber natürlich beträchtliche, aus dem konzentriert ammoniakalischen Elektrolyten entwichene Mengen von NH_3-Gas. Ich versuchte zunächst durch Absorption in konzentrierter Schwefelsäure das Ammoniak zurückzuhalten, aber es zeigte sich, daß dabei auch merklich Stickoxydul aufgelöst wird. Sucht man sich der vollständigen Entfernung des Ammoniaks zu versichern, indem man bis zur Volumenkonstanz schüttelt, so erreicht man eine langsame aber beständige Volumenverminderung. So ergaben sich z. B. die folgenden Abnahmen:

Nach kurzem Schütteln mit H_2SO_4

69.3 ccm.

[1] l. c.

Nach weiterem Schütteln von jeweils 5 Minuten.

66.7 ccm
65.7 „
65.1 „

Der größte Teil des N_2O war in die Schwefelsäure übergegangen. Ein mit reinem Stickoxydul angestellter Versuch ergab, daß in einer mit Schwefelsäure ($d = 1.84$) beschickten Pipette von ca. 120 ccm Kugelinhalt in 5 Minuten 36.6 ccm des Gases glatt gelöst wurden. Hierdurch entstehen leicht scheinbare Stromverluste, die auch durch Gelöstbleiben von Stickoxydul im Elektrolyten vorgetäuscht werden können, besonders zu Beginn des Stromdurchganges. Selbst ein Diffundieren nach der Kathode und ein Entweichen des gelösten Gases mit dem Wasserstoff ist bei ungenügender Trennung der Elektrodenräume nicht ausgeschlossen und mag zu Fälschungen der Strombilanz im umgekehrten Sinne, zu anscheinenden Stromüberschüssen an der Kathode Anlaß geben.

Aus diesen Umständen erklären sich wohl die bei der Ammoniakelektrolyse hin und wieder beobachteten Unregelmäßigkeiten und die Tatsache, daß frühere Autoren Stickoxydul zweifellos unter den Händen hatten, aber trotz zielbewußter Prüfung nicht erkannten.

Stickoxydul läßt sich in größeren Mengen durch Geruch, Dichte und physiologisches Verhalten wohl erkennen, zeigt sich aber in Gemischen, als untergeordneten Bestandteil, kaum durch eine zuverlässige qualitative Reaktion an.

Durch Explosion mit Knallgas[1] und Wasserstoffüberschuß, Messung der Kontraktion, Beseitigung des überschüssigen Wasserstoffs und Messung des Stickstoffrestes, läßt sich eine einwandfreie, kontrollierbare Bestimmung durchführen. Da dem Auftreten dieses Gases Bedeutung für die Theorie des Oxydationsverlaufes zukommt, wurde Gewicht darauf gelegt, Stickoxydul in reiner Form und größerer Menge aus dem Anodengas zu isolieren und an seinen physikalischen Konstanten einwandfrei zu identifizieren.

Die von Erdmann und Stoltzenberg[2] in die Gasanalyse eingeführte Methode der fraktionierten Kondensation erwies sich für den vorliegenden Fall aufs beste geeignet.

---

[1] Weil sonst das mit viel Stickstoff verdünnte Stickoxydul nicht explodiert. Vgl. Bunsen, W. Hempel, *Ber.* **15** (1882), 903.

[2] *Ber.* **43** (1910), 1702.

Als Elektrolyt diente gesättigte ammoniakalische Ammoncarbaminatlösung, 7fach normal an CO_2, 19.6fach normal an NH_3. Durch einige Tastversuche wurden die Bedingungen für einen möglichst hohen Gehalt des Anodengases an Stickoxydul zu finden versucht. Als mit 9.3% ein Maximum erreicht war, wurde ein Versuch in größerem Maßstab vorbereitet.

Ein Blei- oder Glasgefäß enthielt eine rechteckig aufgewundene kleinere Kühlschlange als Kathode. Als Anode diente ein blankes Platinblech von 100 × 140 mm. Es befand sich in einer taschenförmigen Tonzelle, deren gasdicht eingesetzter Deckel mit Ableitungsrohr für das Anodengas, Thermometer, Einleitungsrohr für Ammoniakgas und Elektrodenzuleitung versehen war.

Zur Entfernung des Ammoniaks passierte das Anodengas drei mit konzentrierter Phosphorsäure beschickte Waschflaschen. Mit Rücksicht auf Stickoxydulverluste wurden dazu kleine Rundkolben verwendet und das Eintrittsrohr nicht bis zum Boden sondern bloß zum Halsansatz geführt. Man verkürzt dadurch den Weg des Gases in der Absorptionsflüssigkeit, reduziert den toten Raum der Waschflasche und hat trotzdem in dem Kolbenbauch genügend Säure, um einer vorzeitigen Erschöpfung der Absorptionsfähigkeit zu begegnen. Die letzten Spuren von Ammoniak und Feuchtigkeit beseitigte eine daranschließende Phosphorpentoxydröhre. Das Gas gelangte darauf mit einem Gehalt von noch ca. 7% N_2O in das als Kondensationsgefäß dienende, große Reagenzglas. Verstopfungen durch Stickoxydulschnee veranlaßten dazu, dem Einleitungsrohr unmittelbar unter dem Gummistopfen einen stark erweiterten Durchmesser zu geben. Hinter dem Kondensationsgefäß strömte der nicht kondensierte Stickstoff durch ein zweites Phosphorpentoxydrohr in die Luft aus. Das Reagenzglas wurde in einem Dewarschen Gefäß mit flüssiger Luft gekühlt.

Zur Temperaturmessung, d. h. zur Beobachtung des Siedepunktes der kondensierten Bestandteile diente ein Thermoelement aus dünnem Eisen- und Konstantandraht. Es wurde ebenfalls durch den Stopfen des Kondensationsrohres eingeführt und mit einem auf passende Empfindlichkeit eingestellten Drehspul-Spiegelgalvanometer von genügend hohem Widerstand (um Peltiereffekte zu vermeiden) verbunden. Vorher war es mit einem Heraeusschen Platinwiderstandsthermometer in Kohlendioxyd-Äther- bzw. Acetongemischen sorgfältig geeicht worden.

Der Versuch verlief so, daß mit 17.0 Amp. bei 25° elektroly-

siert und fortwährend aus einer Bombe Ammoniakgas in den Anodenraum geleitet wurde. Im Kondensationsgefäß begann sich dann nach kurzem ein weißer Schnee abzusetzen, da der Schmelzpunkt des Stickoxyduls bei -100^0 liegt und im Dewargefäß eine Temperatur von -193^0 gemessen wurde. Nachdem sich nach längerer Zeit genügende Mengen abgesetzt hatten, klemmte man das Kondensationsgefäß durch Quetschhähne ab und entfernte es aus der Apparatur. Der in dem lockeren Schnee sitzende, durch die intensive Abkühlung stark kontrahierte, Stickstoff wurde abgepumpt und das kühlende Dewargefäß hierauf entfernt. Der Schnee schmolz zu einer klaren Flüssigkeit, die bald ins Sieden kam und sich restlos verflüchtigte. Das entweichende Gas wurde über Quecksilber aufgefangen und gleichzeitig fortlaufend die Galvanometerausschläge registriert.

Das Gas zeigte folgende Zusammensetzung:

Zur Analyse	40.2 ccm
Nach Absorption mit H_3PO_4	40.2 „
Nach Absorption mit Pyrogallol	40.2 „
+ Wasserstoff	85.8 „
explodiert	46.4 „
Kontraktion	39.4 ccm

Bestand das Gas nur aus Stickoxydul und Stickstoff, so mußte nach Absorption des überschüssigen Wasserstoffes wieder das zur Analyse angewandte Volumen zum Vorschein kommen, da bei der Explosion aus N_2O ein gleiches Volumen N_2 entsteht. Der mit Palladiumsol nicht absorbierbare Rest betrug in guter Übereinstimmung

40.4 ccm (statt 40.2).

Die Zusammensetzung ist also

98.1 % N_2O
1.9 % N_2.

Das Galvanometer schwankte während des Siedens zwischen -87 und -88^0 und ging nach dem Verdampfen rasch zurück.

Der Siedepunkt des reinen Stickoxydul beträgt unter 760 mm Hg Druck -89.8^0.

12 ccm des Gases wurden über Alkohol gebracht und lösten sich rasch bis auf einen kleinen Rest.

Auf Grund dieser Eigenschaften ist somit das Gas zweifellos als Stickoxydul erkannt.

An der Kathode konnte bei Verwendung von Platin bloß Wasserstoff festgestellt werden, und zwar in theoretischer Stromausbeute.

Bei genügender Trennung der Elektrodenräume konnten bei einer großen Anzahl daraufhin geprüfter Elektrolysen nie Abweichungen beobachtet werden. Kleine Fehlbeträge und mit Palladiumsol nicht absorbierbare Stickstoffreste von weniger als 1 % sind wohl der großen Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffes zuzuschreiben.

B. Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Anodenvorgänge.

Da im Stickoxydul ein niedrigeres Oxydationsprodukt sicher nachgewiesen war, lag es nahe dem Oxydationsverlauf weiter nachzuforschen und seine Beeinflussung durch die Versuchsbedingungen zu untersuchen.

Methodisches.

Die Aussicht auf längere Versuchsserien und auf eine größere Anzahl gleichartiger Messungen rief das Bedürfnis nach möglichst bequemer und zeitersparender Apparatur und Methodik hervor.

Die Strommenge wurde mit einem Motor-Amperestundenzähler (A.E.G.) bestimmt. Das verwendete Modell besaß gewundenen Silberkollektor und je nach der Stromstärke längs demselben sich verschiebende Bürsten. Die hierdurch hervorgerufene Drehung der Kommutierungszone korrigiert die Fehlerkurve. Natürlich wurde der Zähler für verschiedene Belastungen geeicht und die Angaben von Zeit zu Zeit durch ein in Serie geschaltetes Kupfercoulometer kontrolliert. Die anfangs ermittelten Werte blieben konstant. Von den 6 Zahlenreihen des Zifferblattes zeigte die letzte Hundertstel Amperestunden direkt an und ließ Tausendstel schätzen. Versichert man sich der Zuverlässigkeit der Angaben, so ist das Instrument in Beziehung auf Meßbereich und Genauigkeit dem Coulometer überlegen und besitzt außerdem den Vorzug, während des Betriebes die durchgegangene Strommenge zu jeder Zeit direkt ablesen zu lassen.

Die Elektroden befanden sich jede in einer, in einem rechteckigen Glasgefäß stehenden Tonzelle. Die Anordnung sollte die Diffusion möglichst verhindern und tatsächlich war bei der meist nur kurzen Elektrolysendauer die Trennung von Anoden- und Kathodenraum eine vollkommene. Die Tonzellen waren mit Gummistopfen verschlossen und mit Elektrode, Thermometer und Gasentbindungskapillare versehen.

Für einzelne Versuche wurde auch der Wehrlinsche Elektrolysator[1] verwendet, der für die Verwendung von Elektroden aus verschiedenem Material bequemer ist und dieselben auf einfache Weise wirksam zu kühlen gestattet, ohne daß an der übrigen Anordnung und den geometrischen Dimensionen des Apparates irgend etwas geändert wird. Anoden- und Kathodenraum waren durch eine dünne am Umfang paraffinierte Tonplatte getrennt. Die am häufigsten gebrauchten Elektroden waren kreisförmige Platinbleche von 25.2 qcm benetzter, einseitiger Oberfläche.

Alle Gase wurden über Quecksilber aufgefangen. Zur Entfernung der großen Ammoniakmengen läßt sich, wie bereits erwähnt, konzentrierte Schwefelsäure nicht einwandfrei verwenden. Nach unbefriedigenden Versuchen mit festen Absorptionsmitteln wie Calciumchlorid, glasiger Phosphorsäure usw., wurde in konzentrierter Phosphorsäure ein Mittel gefunden, das bei nicht allzulanger Berührung kaum merkliche Quantitäten Stickoxydul aus dem Anodengas löst. Auch bei den übrigen Pipetten werden möglichst geringe Mengen wässeriger Absorptionsflüssigkeit über Quecksilber verwendet. Zur Messung der Gasvolumina diente eine Hempelsche Quecksilberbürette mit Wassermantel und Korrektionsmanometer.

Die Bestimmung des N_2O erfolgte nach der Entfernung von NH_3, CO_2 und O_2, durch Verbrennen mit Wasserstoffüberschuß und Knallgas in der Explosionspipette.

Zum Teil wurde auch nach der Winklerschen Methode[2] gearbeitet, die den Knallgaszusatz entbehrlich macht und die Verwendung größerer Volumina gestattet, also genauere Resultate gibt. Die aus einem Glasröhrchen mit elektrisch geglühter Platinspirale bestehende Verbrennungskapillare wurde hauptsächlich im Hinblick auf Herabdrückung des Rauminhaltes und bequeme Erneuerung des Platindrahtes etwas modifiziert.

Die Kontrolle ließ sich durch die Absorption des Wasserstoffüberschusses mit Palladiumsol-Pikrinsäure[3] durchführen. Die Wasserbestimmung im Kathodengas geschah auf die gleiche Weise.

Zur Bestimmung des gebildeten Nitrats mußte der Elektrolyt zunächst durch Abdampfen mit Natronlauge von Ammoniak befreit werden. Im Rückstand ließ sich Nitrat nach Devarda bestimmen. Nitrit zeigte sich durch schwache qualitative Reaktion an.

[1] *Z. f. Elektrochem.* **3** (1897), 450.
[2] Hempel, Gasanal. Methoden, 4. Aufl., S. 113.
[3] Hempel, Gasanal. Methoden, 4. Aufl., S. 178.

Die Ausbeute an Harnstoff und schmierigen Oxydationsprodukten beträgt weniger als 1 %. Ein genauer Ansatz für den zu ihrer Bildung verwendeten Stromanteil läßt sich nicht aufstellen. Sie wurden daher vernachlässigt.

Um Fehler in der Strombilanz durch Auflösung gasförmiger Produkte im Elektrolyten zu vermeiden, wurde, zur Sättigung der Lösung, vor dem Auffangen der Gase mit einer gemessenen Strommenge vorelektrolysiert und dies, falls in der Lösung gleichzeitig Nitrat zu bestimmen war, in Berechnung gebracht.

I. Zusammensetzung des Anodengases bei verschiedenem Anodenmaterial.

Bei der elektrolytischen Reduktion bietet eine große Zahl als Kathode verwendbarer Metalle die Möglichkeit, einen Vorgang nach bestimmter Richtung zu lenken. Bei der Oxydation ist die Auswahl viel kleiner und speziell im vorliegenden Fall wird die Wahl des Anodenmaterials durch den Umstand eingeschränkt, daß die meisten untersuchten Metalle in dem konzentrierten Carbaminat-Ammoniak, als Anode glatt in Lösung gehen. Die Zusammensetzung des Anodengases für vier der beständigsten Materialien gibt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Elektrolyt: 7-n. CO_2, 19-n. NH_3.
Stromdichte: 0.06 Amp./qcm. $t = 22—24°$.

Anode	Volumprozente O_2	Volumprozente N_2O	Volumprozente N_2	Gas in Prozent der Stromarbeit
Platin	0	10.2	89.8	98
Palladium	1.7	9.7	88.6	71
Eisen	55.6	0.9	43.5	37.6
Achesongraphit	0	4.9	92.7	66.2

Wie ersichtlich gibt Platin die beste Ausbeute an N_2O; es wird erst nach längerer Zeit etwas angegriffen.

Palladium zeigt ähnliche Ausbeuten, löst sich aber gleichzeitig auf und schlägt sich auf der Kathode als Palladiumschwarz nieder.

An Eisen entweicht viel unverbrauchter Sauerstoff und nur sehr wenig N_2O. Im Elektrolyten lassen sich größere Mengen Nitrit nachweisen; Ferrihydroxyd setzt sich zu Boden.

Achesongraphit gibt außer den angeführten Bestandteilen 2.4 % Kohlenoxyd und vermutlich auch Kohlendioxyd, das aber durch den ammoniakalischen Elektrolyten verschluckt wird. An den Graphitplatten war deutlich der Angriff zu bemerken.

Es zeigt sich, daß auch unter diesen Materialien, von denen man eine größere Resistenzfähigkeit erwarten durfte, einzig Platin und Eisen in Frage kommen können. Ich habe mich in der Folge ausschließlich auf die Untersuchung der Vorgänge an Platinanoden beschränkt und auch als Kathode stets Platin verwendet. Die Resultate schwankten etwas mit dem Zustand der Platinanode.

II. Veränderung der Ammoniakkonzentration.

E. Müller und F. Spitzer haben eine Beeinflussung der Anodenvorgänge durch die Hydroxylionenkonzentration festgestellt. Die Verteilung des Stromes auf die Anodenprodukte bei verschiedener Konzentration des als Depolisator wirkenden Ammoniaks ist bis jetzt nicht systematisch untersucht worden. Einen Zusatz von fremdem Alkali habe ich grundsätzlich vermieden, in der Absicht leichter gasförmiger Zerfallsprodukte der durchlaufenen Zwischenstadien fassen zu können.

Zu den in Tabelle 2 vereinigten Versuchsserien wurden Lösungen mit konstant 1 Äquivalent Ammoncarbonat und mit 1—13 Äquivalenten freiem Ammoniak verwendet.

Tabelle 2.

Stromdichte: 0.044 Amp./qcm. $t = 29—31°$.

NH_3-Konzentration	Volumprozente O_2	Volumprozente N_2O	Volumprozente N_2	Gas in Prozent der Strommenge
1 fach normal	99.4	—	0.6	84.5
2 „	97.9	—	2.1	78.8
3 „	92.6	—	7.4	53.8
4 „	73.5	4.8	22.7	32.6
5 „	3.2	13.6	83.2	22.3
7 „	0.8	14.8	85.4	50.3
9 „	0.0	13.8	86.2	72.1
13.3 „	0.0	14.6	85.4	87.9
Kz. Carbaminat-NH_3 18.7-n.NH_3, 7-n.CO_2	0.0	10.0	90.0	83.0

Gearbeitet wurde im Wehrlinschen Elektrolyseur und mit 0.50 Amperestunden vorelektrolysiert.

Tabelle 3 enthält die einzelnen Gase in Stromprozenten und gleichzeitig die Nitratausbeute. Die letzte Kolonne enthält als „Verlust“ die Differenz der Summe der Stromprodukte gegen 100.

Fig. 1 zeigt die Zunahme der zur Oxydation verwendeten Stromanteiles mit der Zunahme an freiem Ammoniak.

Fig. 2 ist die an Hand von Tabelle 3 gezeichnete Darstellung

Tabelle 3.

NH_3-Konzentration	Stromverteilung auf die Anodenprodukte				
	% O_2	% N_2O	% N_2	% NO_3	% Verlust
1-n.	83.8	—	0.7	14.6	0 9
2-n.	76.4	—	2.5	20.5	0.6
3-n.	48.0	—	5.8	43.7	2.5
4-n.	20.7	2.7	9.2	66.1	1.3
5-n.	0.5	4.0	18.1	75.9	1.5
6-n.	0.3	7.9	32.1	58.6	1.1
7-n.	0.2	9 6	40.5	47.5	2.2
9-n.	0.0	12.6	59.5	25.4	2.5
13.3-n.	0.0	16.3	71.5	10.3	1.9

der Stromverteilung auf die Oxydationsprodukte mit zunehmender NH_3-Konzentration.

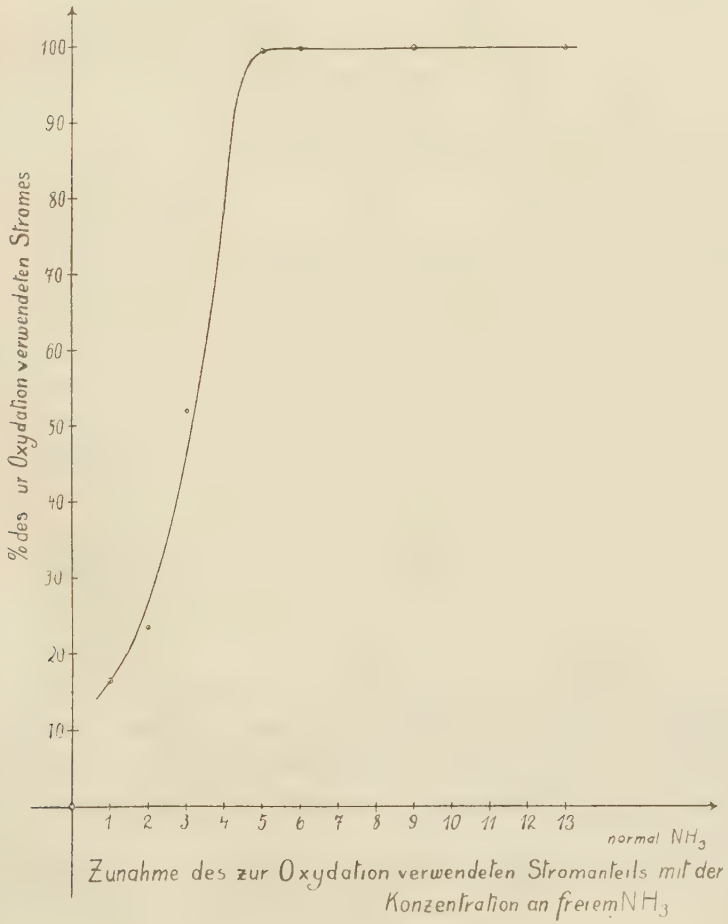


Fig. 1.

Es zeigen diese Versuche deutlich, daß in verdünnten Ammoniaklösungen der größte Teil des Sauerstoffes unverbraucht entweicht. Erhöht man die Konzentration allmählich, so steigt damit die Stromausbeute an Oxydationsprodukten. In fünffach normaler Ammoniaklösung ist die Konzentration des Depolarisators beinahe genügend, um keinen Sauerstoff mehr entweichen zu lassen.

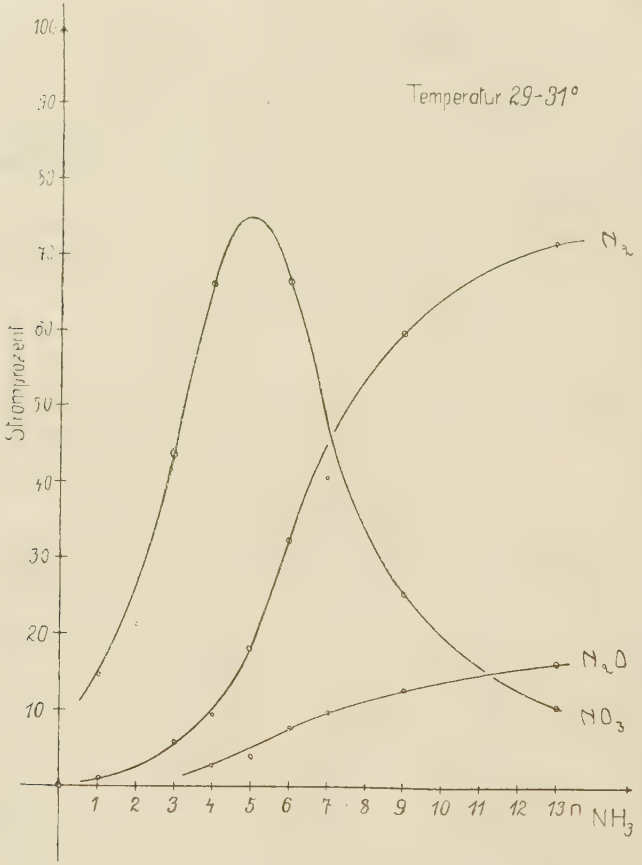


Fig. 2.

Der größte Teil des Ammoniaks wird hier bis zu Salpetersäure oxydiert, die Kurve der Nitratausbeute geht an dieser Stelle durch den Scheitel. Erhöht man die Konzentration noch mehr, so drängen Stickstoff- und Stickoxydulentwickelung die Nitratbildung wieder zurück.

Diese allmähliche gegenseitige Ablösung der Vorgänge wird nachher an Hand der Anodenpotentiale ihre eindeutige Erklärung finden.

Die Stromverluste von 2—3 % erklären sich ohne weiteres daraus, daß Harnstoff und ähnliches nicht bestimmt wurde, daß während der Vorelektrolyse die Stromverteilung nicht vollkommen konstant bleibt und daß schließlich Verluste an Stickoxydul nicht ganz zu vermeiden sind.

Das Anion des zur Erzielung genügender Leitfähigkeit zugesetzten Ammoniumsalzes ist, abgesehen von Halogenen, von untergeordneter Bedeutung; denn bei Verwendung eines Elektrolyten mit

2 Äq. NH_4NO_3 und 14 Äq. NH_3 im Liter mit einer Temperatur von 25° wurden bei der Stromdichte 0.06 Amp./qcm

Stromausbeuten erhalten, die von den entsprechenden Werten der Tabelle 3 nicht sehr verschieden sind, nämlich

8.6 % N_2O

und

76.5 % N_2.

III. Einfluß der Temperatur.

Sucht man festzustellen, wie die Zusammensetzung des Anodengases durch die Temperatur beeinflußt wird, so macht man die auffallende Beobachtung, daß sich bei gewissen Ammoniakkonzentrationen, oft in weiten Temperaturgrenzen kaum eine Veränderung erkennen läßt, während bei anderen Konzentrationen schon ein Temperaturwechsel von einigen Grad sich dahin bemerkbar macht, daß ursprünglich fast reiner Sauerstoff entweicht, bei wenig erhöhter Temperatur jedoch fast ausschließlich Stickoxydul und Stickstoff entwickelt wird. Diese bereits von Fichter und Stutz[1] gemachte, nicht aufgeklärte Beobachtung läßt sich den folgenden Zahlen entnehmen:

Stromdichte: 0.044 Amp./qcm
NH_3-Konzentration: **9fach** normal

Temperatur:	Volumprozente:	
6—7°	75.2 % O_2	24.8 % $N_2O + N_2$
14°	39.8 % O_2	60.2 % $N_2O + N_2$
17—18°	0.9 % O_2	99.1 % $N_2O + N_2$

Diese Zahlen bieten an sich nichts Absonderliches, sondern besagen einfach, daß mit steigender Temperatur der Angriff der Am-

[1] Fichter, Stutz und Grieshaber, Verh. d. Naturf. Ges. in Basel 23 (1912), 233.

moniakmolekel leichter erfolgt. Frappant ist aber, daß bereits in 10fach normalem Ammoniak der Temperatureinfluß minimal geworden ist, wie folgende Beobachtungsreihe zeigt:

Stromdichte: 0.044 Amp./qcm
NH_3-Konzentration: 10fach normal

Temperatur:	Volumprozente:	
	O_2	$N_2O + N_2$
6°	5.3	94.7
14°	2.6	97.4
17—18°	0.1	99.9

Einen klaren Einblick in die Verhältnisse gibt die graphische Darstellung.

Trägt man die Zusammensetzung des Gases als Funktion der Ammoniakkonzentration, bei Konstanz der Temperatur und aller übrigen Bedingungen, in ein Koordinatensystem ein, so resultiert eine Kurve von auffallend unstetigem Verlauf. Sie steigt vom Nullpunkt langsam an, schnellt bei einer bestimmten Ammoniakkonzentration sprunghaft in die Höhe und erreicht oberhalb der Unstetig-

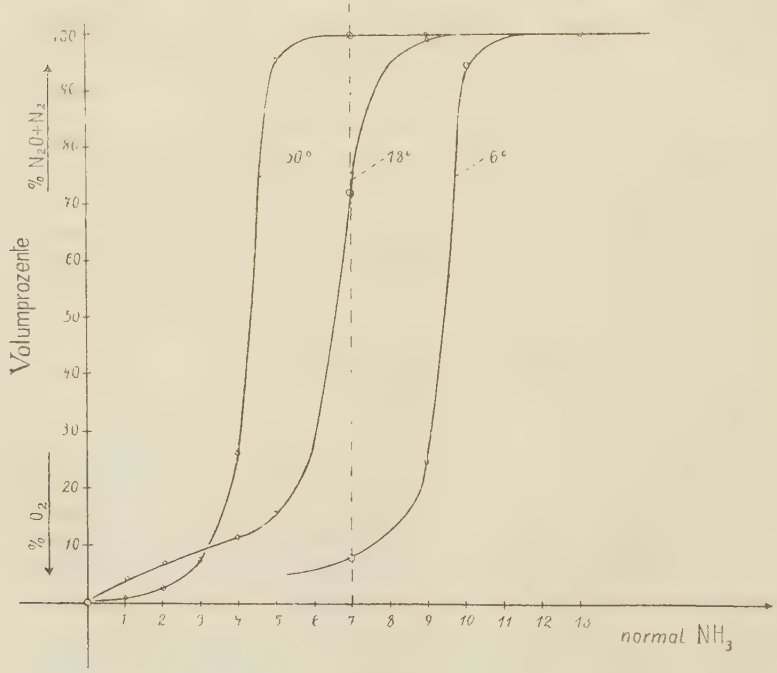


Fig. 3.

keit rasch die Ordinate von 100 % $N_2O + N_2$, um in dieser parallel der x-Achse weiter zu gehen.

Nimmt man nun aber diese Kurve für verschiedene Temperaturen auf, so sieht man wie der Anstieg sich mit zunehmender Temperatur zu geringeren Ammoniakkonzentrationen verschiebt. Fig. 3 zeigt den Verlauf dieser Isothermen.

Die Rolle der Temperatur ist aus dieser Darstellung ohne weiteres herauszulesen. Arbeitet man z. B. bei 6° und bei 18°, so wird man hauptsächlich für 6—9fach normale Ammoniaklösungen für die beiden Temperaturen starke Veränderlichkeit des Anodengases finden.

Um seine Zusammensetzung bei irgend einer Ammoniakkonzentration für die verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, errichtet man in dieser Konzentration eine Ordinate und hat in der Höhe der Schnittpunkte mit den Temperaturkurven direkt die prozentische Zusammensetzung, wie dies in der Figur für 7fach normal Ammoniak gezeichnet ist. Bei hohen Ammoniakkonzentrationen ist die Änderung der Temperatur ohne Belang.

Hier haben sich sämtliche Kurven zu einer der x-Achse parallelen vereinigt:

Stromdichte: 0.044 Amp./qcm
NH_3-Konzentration: 13.3fach normal

Temperatur:	% O_2	% N_2O	% N_2
0—3°	0.0	13.9	86.1
37°	0.0	12.2	87.8

Man ist geneigt eine solche unstetige Kurve als das Diagramm zweier sich ablösender Anodenvorgänge anzusehen und ein synchron verlaufendes plötzliches Herabsinken des Anodenpotentials zu einem tieferen Wert zu erwarten. Wie später gezeigt, ist dem nicht also. Das ganze Bild verflacht sich auch und gewinnt ein anderes Aussehen, wenn man nicht nur die Zusammensetzung des Anodengases, sondern auch die Strommengen und die Nitratbildung in Betracht zieht. Es sei auf Fig. 2 verwiesen, welche die Bestandteile des Anodengases in Prozenten der Stromarbeit (bei $t = 30°$) darstellt.

Bezüglich der Frage, wie sich die Verteilung des Stromes auf die Bestandteile bei Änderungen der Temperatur verhält, habe ich mich auf den in erster Linie interessierenden Fall des Elektrolyten mit größter freier Ammoniakkonzentration beschränkt.

Stromdichte: 0.044 Amp./qcm
NH_3-Konzentration: 14.4fach normal

Temperatur:	Stromprozent:			
	O_2	N_2O	N_2	NO_3
0—5°	—	12.3	86.9	—
20°	—	12.3	77.0	9.1
30°	—	13.5	73.3	12.0
37°	—	11.4	82.0	7.3

Bei tiefer Temperatur findet also eine fast quantitative Ausnutzung des Stromes zur Bildung gasförmiger Oxydationsprodukte statt. Erhöht man die Temperatur, so verkleinert sich der Stickstoffgehalt, da die Nitratbildung jetzt stärker wird. Dieses Verhalten würde vollkommen dem der verdünnten Ammoncarbonatlösungen parallel gehen, wo bis zu 60° die Nitratausbeute fortwährend steigt. Als jedoch die Elektrolyse bei 37° durchgeführt wurde (noch höher zu gehen schien angesichts der Konzentrationsveränderung durch reichliches Entweichen von Ammoniak nicht ratsam), zeigte sich, daß in diesen konzentrierten Ammoniaklösungen die Nitratbildung rasch wieder abnimmt und Stickstoff schließlich wieder als Hauptprodukt der Elektrolyse auftritt. Der Grund hierfür wird sich später zeigen.

IV. Einfluß der Stromdichte.

Bei einer Steigerung der Stromdichte werden in verdünnten Lösungen, bei geringer Konzentration des Depolarisators, meist die höchsten Oxydationsprodukte erhalten; ist die Diffusionsgeschwindigkeit zu klein, so tritt auch noch Sauerstoffentwickelung auf. Fichter und Kappeler haben in Ammoncarbonatlösungen ohne überschüssiges Ammoniak, eine mit der Stromdichte rasch wachsende Ausbeute an Nitrat erhalten.

In dem hier verwendeten, stark ammoniakalischen Elektrolyten kommt eine Sauerstoffentwickelung auch bei größeren Stromdichten nicht zustande. Ebenso ist die Zunahme der Nitratbildung nur gering.

NH_3-Konzentration: 13.3fach normal $t = 30°$.

Stromdichte	Stromprozente:		
Amp./qcm	N_2O	N_2	NO_3
0.01	9.6	73.5	15.4
0.02	10.4	72.0	16.8
0.04	10.7	67.3	19.7
0.12	14.6	65.3	19.6

Zum Schluß seien noch die Protokolle zweier Elektrolysen angeführt, bei denen an der Anode fast nur gasförmige Produkte entstanden sind und die auch den Beleg enthalten, daß der kathodische Wasserstoff der theoretischen Menge entspricht Als Elektrolyt diente Karbaminat-Ammoniak (7-n. CO_2, 19-n. NH_3), zugleich war ein Kupfercoulometer eingeschaltet, dessen Angaben mit denen des Zählers vollständig übereinstimmten.

Stromstärke: 1.5 Ampere. Stromdichte 0.06 Amp./qcm
$t = 23—24^0$ Vorelektrolysiert mit 1.00 Amperestunden.

Elektrolyse 1: 0.294 Amperestunden
Elektrolyse 2: 0.329 „

		1	2
Kathodengas:	Nach Absorption mit H_3PO_4:	121.4 ccm	136.6 ccm
Anodengas:	„ „ „ H_3PO_4:	39.4 „	44.2 „
„	„ „ Pyrogallol:	39.4 „	44.2 „
„	— + H_2 :	73.8 „	69.7 „
„	explodiert:	70.6 „	65.2 „
	Kontraktion	3.2 ccm	4.5 ccm

Bestandteile in Stromprozenten:

	Anode			Kathode
Elektrolyse	N_2O	N_2	Total	H_2
1	10.4	88.7	99.1	99.3
2	13.0	86.8	99.8	99.4

V. Konstanz der Vorgänge während der Elektrolyse.

Die Vermutung liegt nahe, daß bei langdauernder Elektrolyse Veränderungen in den Anodenvorgängen eintreten können. Das Verschwinden von Ammoniak durch Oxydation und Entweichen, sowie die Ansammlung von Oxydationsprodukten in der Flüssigkeit wirken in diesem Sinne. Die Störungen wurden hauptsächlich in dem Konzentrationsgebiet bemerkbar, wo die Kurve der Nitratbildung große Richtungsänderungen aufweist, also bei 30^0 für weniger als 7fach normale Ammoniaklösungen. Um die Veränderungen festzustellen, wurde bei andauernder Elektrolyse von Zeit zu Zeit Gas aufgefangen und die während des Auffangens durchgelassene Strommenge abgelesen. Das Nitrat konnte natürlich nicht in den einzelnen Zeitabschnitten bestimmt werden.

Tabelle 4.

Stromdichte: 0.044 Amp./ccm $t = 30°$
Vorelektrolyse: 0.5 Amperestunden

während d. darauffolgenden Amperestunden (× 0.978)	Aufgefangen Anodengas ccm	Volumprozent O_2	Volumprozent N_2O	Volumprozent N_2	Stromprozent O_2	Stromprozent N_2O	Stromprozent N_2	Stromprozent N_2+N_2O
				7 n.-NH_3				
0.80	52.4	0.7	14.8	84.5	0.3	9.6	40.5	50.1
0.50	—	—	—	—	—	—	—	—
0.81	38.2	0.5	14.1	85.4	0.1	6.5	29.6	36.1
				5-n. NH_3				
1.50	44.4	3.2	13.6	83.2	0.5	3.8	17.7	21.5
0.71	—	—	—	—	—	—	—	—
0.80	52.8	76.5	5.7	18.8	24.2	3.6	8.5	12.1
				13-n. NH_3				
0.30	34.2	0.0	14.6	85.4	0.0	16.0	70.0	86.0
0.70	—	—	—	—	—	—	—	—
0.30	34.8	0.0	12.1	87.9	0.0	13.6	73.4	86.9

Die größten Veränderungen zeigen sich bei der 5fach normalen Lösung: 3.2% Sauerstoff im Anodengas zu Beginn und 76.5% nach Zufuhr von 2.2 Amperestunden. Wie sich der Fig. 3 entnehmen läßt, genügt ein Zurückgehen der Ammoniakkonzentration um weniger als 1 Äquivalent, um diese starke Schwankung hervorzurufen. Angesichts dieser Tatsachen habe ich bei der Ermittelung der Zahlen der Tabelle 3 auf strenge Einhaltung vergleichbarer Bedingungen gesehen, mit jeweils der gleichen Strommenge vorelektrolysiert und die Elektrolyse nur möglichst kurz dauern lassen. Die Genauigkeit der Nitratbestimmung hat durch den Umstand allerdings gelitten.

Diskussion der Ergebnisse.

Überblickt man die Resultate obiger mehr objektiv systematisch, als zur Prüfung einer Arbeitshypothese angestellten Versuchsreihen, so läßt sich folgendes feststellen:

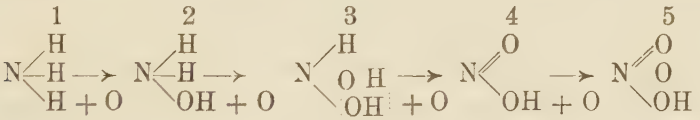
Der Angriff der Ammoniakmolekel erfolgt in reinen Ammoncarbonat-Ammoniaklösungen nur schwierig. Um eine vollständige Ausnützung des Stromes zu sichern, sind, falls nicht katalytische Beschleunigung mit hilft, Anoden mit hoher Überspannung des Sauerstoffs, wie Platin und Palladium, erforderlich. An Eisen entweicht schon bei geringer Stromdichte und hoher Ammoniakkonzentration unverbrauchter Sauerstoff.

Erhöht man die Konzentration, so nimmt in erster Linie die Nitratbildung zu, deren Maximum mit dem Aufhören der Sauerstoff-

entwickelung koinzidiert. Bei fortgesetzter Steigerung geht aber die Nitratausbeute ebenso rasch wieder zurück, Stickstoff und Stickoxydulentwickelung werden zur Hauptreaktion. In konzentriertestem Carbaminat-Ammoniak gelingt es, bei richtiger Wahl von Temperatur und Stromdichte auch an Platin die Entstehung von Nitrat fast vollständig zu unterdrücken.

Hält man sich diese allmähliche Ablösung der Anodenprodukte vor Augen, die durch fortgesetzte Konzentrationssteigerung des oxydierbaren Stoffes bewirkt wird, so ist die Vermutung, daß die Oxydation stufenweise vor sich geht, gegeben. Daß Stickstoff und Stickoxydul niedrigere Oxydationsprodukte als Nitrat sind, kann nicht in Zweifel gezogen werden. Doch ist die Quelle ihres Ursprungs nicht ohne weiteres zu erkennen bei der großen Anzahl von Reaktionen, wo durch Oxydation, Kondensation oder Zerfall von Stickstoff-Wasserstoff- und Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, die genannten Gase entstehen können.

Macht man die im Hinblick auf den Verlauf anderer elektrochemischer Oxydationsprozesse nicht unwahrscheinliche Hypothese einer schrittweisen Oxydation der Ammoniakmolekel, so ergibt sich die Reihe[1]



Hydroxylamin ist von A. Besson[2] durch Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf feuchtes Ammoniak erhalten worden. Mit Hilfe geeigneter Oxydationsmittel gelingt es auch aromatische Aminoderivate zu den entsprechenden Hydroxylaminen zu oxydieren. Direkte chemische Oxydation von freiem Ammoniak zu Hydroxylamin ist bis jetzt nie gelungen; auch bei der elektrolytischen Oxydation ist das Hydroxylamin nicht nachzuweisen. In alkalischer Lösung ist es eines der stärksten Reduktionsmittel und als solches der sofortigen Oxydation preisgegeben. Außerdem zerfällt es leicht von selbst. In saurer Lösung gelingt andererseits die Oxydation des Ammoniumions nicht. Versuche, das entstehende Hydroxylamin durch Vereinigung mit Aldehyden oder Ketonen vor weiterer Oxydation zu bewahren, mißlangen schon deshalb, weil sich die Kon-

[1] A. Angeli, Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs, Stuttgart 1908.

[2] *Compt. rend. Acad. Sc.* **152** (1911), 1850.

densationsmittel unter der bloßen Einwirkung des konzentrierten Ammoniaks in kurzer Zeit als weiße, unlösliche, stickstoffhaltige Produkte ausscheiden.

Das nächste Zwischenglied, $N\begin{smallmatrix}OH\\-OH\\H\end{smallmatrix}$, ist das Dioxyammoniak, das Angeli (l. c.) durch Abspaltung aus aromatischen Stickstoffderivaten erhalten zu haben glaubt und das durch den leichten Übergang in Nitroxyl, unter Wasserabspaltung

$$N\begin{smallmatrix}OH\\-OH\\H\end{smallmatrix} \longrightarrow N\begin{smallmatrix}O\\=\\H\end{smallmatrix} + H_2O$$

charakterisiert ist.

Nitroxyl seinerseits polymerisiert sich momentan zu untersalpetriger Säure

$$2N\begin{smallmatrix}O\\-\\H\end{smallmatrix} \rightarrow HO - N = N - OH.$$

Thum[1] sowie Hantzsch und Kaufmann[2] haben durch chemische Oxydation von Hydroxylamin Hyponitrose erhalten. Die Ausbeuten gehen nicht über 5 %, weil Anhydridbildung eintritt:

$$H_2N_2O_2 \longrightarrow N_2O + H_2O.$$

Der letzte Vorgang ist nicht reversibel und führt deshalb rasch zu quantitativem Zerfall der Hyponitrose. Das in ammoniakalischer Lösung zu erwartende Ammoniumhyponitrit enthält trotz des Ammoniaküberschusses nur ein Äquivalent Ammonium und zerfällt spontan in Ammoniak, Wasser und Stickoxydul. Hiermit ist eine Möglichkeit gefunden, welche die Anwesenheit des Stickoxyduls im Anodengas erklärt.

Durch Oxydation mit Permanganat erhielt Thum in alkalischer Lösung aus Hyponitriten salpetrige Säure, die sich natürlich mit einem geeigneten Oxydationsmittel auch noch zur letzten Stufe, zu Nitrat oxydieren läßt.

Spuren von Ammonnitrit lassen sich im Elektrolyten nachweisen. Ammonnitrit zerfällt aber in wässeriger Lösung ebenfalls von selbst in Stickstoff und Wasser

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

[1] *Monatshefte f. Chem.* **14** (1893), 294.
[2] *Ann. d. Chem.* **292** (1896), 317.

Höhere Ammoniakkonzentration verzögert zwar den Zerfall,[1] bei der Elektrolyse kommt diese günstige Wirkung jedoch nicht zur Geltung, weil die Ammoniakkonzentration an der Anodenoberfläche sehr viel geringer ist als im Elektrolyten, außerdem wirkt Platin katalytisch beschleunigend auf den Zerfall.

E. Müller und F. Spitzer haben deshalb die Stickstoffentwickelung auf diese Weise zu erklären versucht. An Anoden aus anderem Material ist sie geringer, dafür sammeln sich in der Lösung größere Mengen von Nitrit an. Ebenso wirkt die Anwesenheit von Natriumhydroxyd der Erhaltung des Nitrits günstig.

Der beobachtete Einfluß der Temperatur auf den Oxydationsverlauf paßt vollkommen in den Rahmen dieser Anschauung. Die Oxydationsgeschwindigkeit wird zuerst gesteigert, aber bald durch die Zerfallsgeschwindigkeit des Nitrits zu Stickstoff überholt.

Daß das Stickoxydul ein niedrigeres Oxydationsprodukt als Stickstoff ist, wird nachher gezeigt.

Wenn sich auch an Hand dieser Hypothesen von der Einschiebung einer Reihe durchlaufener Zwischenstufen, die Bildung der beobachteten Oxydationsprodukte und ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen qualitativ einleuchtend erklären läßt, so bleibt doch noch die Frage ungelöst, warum es trotz vieler Versuche nicht gelingen wollte, die Oxydation bei einem der Zwischenglieder vollständig zum Stillstand zu bringen.

Die Untersuchung über den Verlauf der elektrolytischen Oxydation dieser Zwischenstufen und die dabei herrschenden Anodenpotentiale gibt darüber Aufschluß.

C. Anodenpotentiale.

Meßmethoden.

Die Einzelpotentiale wurden gegen eine Kalomelnormalelektrode mit einem Drehspul-Spiegelgalvanometer gemessen. Die Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-10}$ Amp. wurde durch einen Nebenschluß soweit verringert, daß, nach Vorschaltung eines Konstantanwiderstandes von 1 Million Ohm vor das ganze System, 100 mm Ausschlag 1 Volt entsprachen. Die Ausschläge ließen sich kommutieren, zur Eichung konnte jederzeit ein Westonnormalelement eingeschaltet werden. Durch Anwendung des großen Vorschaltwiderstandes war ein Zu-

[1] Arndt, *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 64.

rückgehen der Spannung infolge Stromentnahme nicht festzustellen. Kontrollen nach der Kompensationsmethode ergaben übereinstimmende Resultate.

Bei der Messung der Reduktionspotentiale im stromlosen Zustand wurde ein grau platinierter Platinstreifen und der Heber der Normalelektrode in die betreffende Lösung getaucht.

Um das Potential der unter Strom stehenden Anode messen zu können, war diese in den Wehrlinschen Elektrolysator eingebaut, auf der Rückseite isoliert und in der Mitte mit einer engen Bohrung[1] versehen. In die an die Rückseite sich anschließende Abteilung des Elektrolysators, welche sonst der Anodenkühlung diente, tauchte der Heber der Normalelektrode.

Die statischen Reduktionspotentiale ergeben kaum ein markantes Bild. Viel besser charakterisieren die Anodenpotentiale bei bestimmter Stromdichte die Reduktionskraft und Depolarisationsgeschwindigkeit des der Oxydation unterworfenen Elektrolyten. Da bei der oft gewählten Darstellung des Anodenpotentials bei konstanter Stromdichte als Funktion der Zeit, vielfach die Verarmung des Elektrolyten und der Einfluß der sich ansammelnden Oxydationsprodukte störend zum Ausdruck kommt, habe ich es vorgezogen, die Charakteristik Stromdichte—Potential zu Beginn und am Ende der Elektrolyse aufzunehmen, welche die Depolarisationsgeschwindigkeit am besten wiedergibt.

Alle angeführten Zahlen sind die direkt gegen die Normalelektrode gemessenen Werte.

Die verwendeten Lösungen der möglichst reinen Stoffe waren 2 fach normal an freier Natronlauge.

1. Ammoniak.

2-norm. NH_3 + 2-norm. NaOH. $t = 18°$.

Stromlos (graues Platin): — 0.187 Volt.

Glatte Platinanode.

Stromdichte	Potential
0.01 Amp./qcm.	+ 1.14 Volt
0.02 „	1.19 „
0.03 „	1.22 „
0.04 „	1.25 „
0.05 „	1.27 „
0.06 „	1.29 „

[1] Haber, *Z. f. Elektrochem.* **4** (1898), 507.

2. Hydroxylamin.

2-norm. $NH_2OH.{}^1/_2H_2SO_4$ + 4-norm. NaOH.

Stromlos: — 0.75 Volt.

Stromdichte	Potential
0.01 Amp./qcm	— 0.34 Volt
0.02 „	— 0.29 „
0.03 „	— 0.25 „
0.04 „	— 0.23 „
0.05 „	— 0.208 „
0.06 „	— 0.187 „

Um den Verlauf der elektrolytischen Oxydation festzustellen, wurde die Lösung mit einer Stromdichte von 0.06 Amp./qcm elektrolysiert.

Zugeführt 0.341 Amperestunden.
Aufgefangen 92.4 ccm Anodengas.

Zur Analyse:	46.6 ccm
Nach Abs. m. H_3PO_4:	46.6 „
Nach Abs. m. Pyrogallol:	46.6 „
— + H_2:	79.0 „
explodiert:	56.0 „
Kontraktion:	23.0 ccm

Kontrolle durch Absorption des überschüssigen H_2 mit Palladiumsol

46.4 ccm (statt 46.6).

Es ergibt sich somit eine Zusammensetzung von

50.6% N_2
49.4% N_2O

oder in Stromprozenten

32.8% N_2
64.3% N_2O

berechnet nach den Gleichungen

$$2NH_2OH + 2O = N_2O + 3H_2O$$

und

$$2NH_2OH + O = N_2 + 3H_2O.$$

Der Mechanismus der Stickoxydulbildung ist zweifellos so zu erklären, daß das Hydroxylamin zu Hyponitrose oxydiert wird, die

an der Anode aber in Stickoxydul und Wasser zerfällt, wie nachher bei der Oxydation des Hyponitrits gezeigt wird:

$$NH_2OH + O = NOH + H_2O$$

$$2NOH \rightarrow H_2N_2O_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

Der aus dem Hydroxylamin gebildete Stickstoff kann aber unmöglich wie bei der Oxydation des Ammoniaks als Zerfallsprodukt von Ammoniumnitrit aufgefaßt werden.

Denn es ist gar kein Ammoniak anwesend und bei dem niedrigen Anodenpotential findet keine Oxydation des Hydroxylamins zu salpetriger Säure statt. Am einfachsten erklärt sich das Auftreten von Stickstoff durch die Annahme, daß das in erster Oxydationsphase entstehende Nitroxyl sich mit Hydroxylamin unter Wasseraustritt vereinigt

$$\begin{matrix} & O & & H & \\ N & & + & H & N = N_2 + 2H_2O \\ & H & & HO & \end{matrix}$$

A. Angeli (l. c.) hat eine gleiche Reaktion bei der Abspaltung von Nitroxyl aus Benzolsulfohydroxamsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hydroxylamin beobachtet. Er weist darauf hin, daß dabei auch Hyponitrose bzw. Stickoxydul und Wasser durch Zusammentritt der Moleküle Nitroxyl entstehen können, daß jedoch bei genügendem Überschuß von Hydroxylamin die Stickstoffentwickelung quantitativ vor sich geht.

Bei geringerer Stromdichte wird die Konzentration des entstehenden Nitroxyls gegenüber dem an der Anodenfläche vorhandenen Hydroxylamin verkleinert. Nach der vorigen Ausführung sollte aber dadurch die Kondensation zu Stickstoff gefördert, die Polymerisation des Nitroxyls zu Hyponitrose verringert werden. Im Einklang damit steht die Beobachtung, daß das Anodengas bei einer Elektrolyse mit 0.02 Amp./qcm unter sonst gleichen Bedingungen aus

60.0 % Stickstoff
und 40.0 % Stickoxydul bestand.

Es ist allerdings darauf hinzuweisen, daß sich alkalische Hydroxylaminlösungen auch von selbst zersetzen können. Nach M. Berthelot[1] geht die Zersetzung nach der Gleichung

$$3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O$$

[1] *Compt. rend.* 83 (1876), 473.

vor sich. Bei Gegenwart von Platinschwarz überwiegt dagegen nach TANATAR[1] der Vorgang

$$4NH_2OH = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O.$$

Nach der oben ausgeführten Anschauung ist auch dieser Zerfall ohne weiteres klar. Infolge von intramolekularer Oxydation und Reduktion entsteht einerseits Ammoniak, andererseits Nitroxyl. Bei der Zersetzung nach BERTHELOT kann dieses mit dem überschüssigen Hydroxylamin unter Bildung von Stickstoff reagieren, während bei der durch Platinschwarz katalysierten Zersetzung vorwiegend Reaktion mit sich selbst, d. h. Stickoxydulbildung eintritt. Bei meinen Versuchen dürfte aber die Selbstzersetzung aus folgenden Gründen ausgeschlossen sein:

Die Lösungen wurden unmittelbar vor Verwendung hergestellt. Vor Stromdurchgang war keine Gasentwickelung zu bemerken, nach dem Ausschalten hörte dieselbe sofort auf.

Es konnten keine anderen Oxydationsprodukte beobachtet werden und der aufgewendete Strom steht mit der Menge der erhaltenen Gase in Übereinstimmung.

Im Anschluß an die Versuche mit Hydroxylamin habe ich Hydrazinhydrat an einer Platinanode oxydiert. Das stromlose Potential einer an Hydrazinhydrat und Natronlauge 2fach normalen Lösung ergab sich zu

$$-0.754 \text{ Volt.}$$

Hydrazinhydrat ist also ein ähnlich starkes Reduktionsmittel wie Hydroxylamin. Die Oxydation verlief nach der Gleichung

$$NH_2 - NH_2 + 2O = N_2 + 2H_2O,$$

indem reiner Stickstoff in quantitativer Stromausbeute ohne die geringste Spur von N_2O entstand. Damit scheidet Hydrazin als eventuelles erstes Zwischenprodukt aus.

Dies steht im Einklang mit einer gelegentlichen Mitteilung von G. BREDIG,[2] der bei der anodischen Oxydation von Ammoniak bei Gegenwart von Natriumchlorid nur Spuren von Hydrazin nachweisen konnte.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 475.
[2] *Z. f. Elektrochem.* **18** (1912), 653.

3. Hyponitrit.

2-norm. NaN_2O_2 + 2-norm. NaOH

Die untersalpetrige Säure wurde nach der Vorschrift von Hantzsch und Kaufmann durch Reduktion alkalischer Nitritlösung mit verdünntem Natriumamalgam erhalten. Die Reduktion von Nitrit an einer Quecksilberkathode nach Zorn[1] ergab noch schlechtere Ausbeuten als die erstgenannte Methode und wurde daher wieder verlassen. Das mehrfach gereinigte Silberhyponitrit wurde mit stark gekühlter Salzsäure umgesetzt und die Lösung nach Zusatz von NaOH sofort gemessen. Es gelang allerdings nicht, die Chlorionen vollkommen zu entfernen.

Stromlos: + 0.05 Volt. $t = 8^0$.

Stromdichte	Potential
0.01 Amp./qcm	+ 0.54 Volt
0.02 „	0.58 „
0.03 „	0.62 „
0.04 „	0.67 „
0.05 „	0.72 „
0.06 „	0.78 „

Während der alsbald nach der Messung vorgenommenen Elektrolyse bei 14^0 mit einer Stromdichte von 0.044 Amp./qcm, setzte an der Anode Gasentwickelung ein. Nach dem Durchgang von 0.64 Amperestunden waren aus dem Anodenraum

45.4 ccm reines N_2O

entwichen, dessen Auftreten nur dem katalytischen Zerfall von Hyponitrit aus der Anodenoberfläche zugeschrieben werden kann. Im Elektrolyten hatte sich Nitrit gebildet.

Die Oxydation von Hyponitrit zu Nitrit geht also glatt von statten, nach den Angaben von Hantzsch und Kaufmann, wird sie in geringem Maße bereits durch Luftsauerstoff bewirkt.

Doch findet sogar in der von mir verwendeten, stark alkalischen Lösung, nebenher in der Grenzschicht Anode—Flüssigkeit, Zerfall der Hyponitrose unter beträchtlicher Stickoxydulentwickelung statt; der Vorgang muß in einer rein ammoniakalischen Lösung noch reichlicher verlaufen.

[1] *Ber.* **10** (1877), 1306.

4. Nitrit.

2-norm. $NaNO_2$ + 2-norm. NaOH.
Stromlos: — 0.166 Volt. $t = 18^0$.

Stromdichte	Potential
0.01 Amp./qcm	+ 1.02 Volt
0.02 „	1.08 „
0.03 „	1.11 „
0.04 „	1.14 „
0.05 „	1.18 „
0.06 „	1.20 „

Anfänglich findet vollständige Oxydation zu Nitrat statt. Bei höherer Stromdichte entweicht auch ein Teil des Sauerstoffs unverbraucht.

Das Anodenpotential für die Stromdichte 0.06 Amp./qcm stieg in 20 Minuten auf

+ 1.31 Volt an.

5. Nitrat.

2-norm. $NaNO_3$ + 2-norm. NaOH. $t = 18^0$.

Stromdichte	Potential
0.01 Amp./qcm	+ 1.31 Volt
0.02 „	1.37 „
0.03 „	1.41 „
0.04 „	1.43 „
0.05 „	1.45 „
0.06 „	1.47 „

Durch die Anwesenheit der Nitrationen findet die Sauerstoffentwickelung unter wesentlich höherem Potential statt als in reiner Natronlauge, wie schon E. Müller und F. Spitzer beobachteten.

Zur besseren Übersicht sind sämtliche Charakteristiken in Fig. 4 zusammengestellt.

Hydroxylamin zeigt die tiefste Lage und den geringsten Anstieg von Stromlos bis Stromdichte 0.06 Amp./qcm. In aufsteigender Reihe folgen die Kurven für Hyponitrit, Nitrit, Ammoniak, Nitrat.

Angesichts der leichten Zersetzlichkeit ammoniakalischer Lösungen, habe ich bei diesen Messungen solche mit freier Natronlauge vorgezogen. Qualitative Versuche zeigten, daß bei Gegenwart von Ammoniak vollkommen vergleichbare Bedingungen herrschen.

Relative Oxydierbarkeit von Nitrit und Ammoniak.

In Übereinstimmung mit den Schlüssen, die aus der Anodencharakteristik gezogen werden können, stehen noch folgende Beobachtungen.

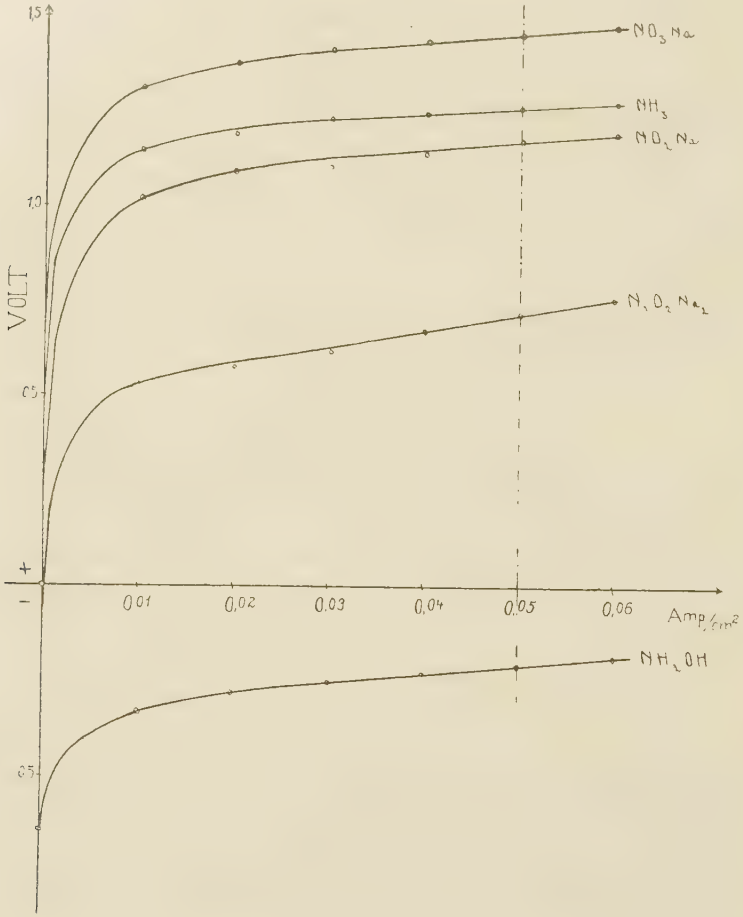


Fig. 4.

Polarisiert man eine Platinanode einige Minuten mit einer Stromdichte von 0.044 Amp./qcm in 13fach normaler Ammoniak-Carbonatlösung und läßt darauf in den Anodenraum 5 ccm konzentrierte Natriumnitritlösung einlaufen, so fällt das Anodenpotential rapid um 0.334 Volt, verharrt längere Zeit konstant und erreicht erst allmählich mit dem Verschwinden des Nitrits wieder den früheren

Wert. Das gleiche zeigt sich beim Zersetzen von Hydroxylamin; nur ist hier die Potentialerniedrigung größer, 0.98 Volt.

Ein Versuch, der ursprünglich von durchaus anderen Gesichtspunkten aus angestellt war, beweist ebenfalls, daß auch in ammoniakalischer Lösung Nitrit schon in mäßiger Konzentration leichter oxydiert wird als Ammoniak.

Hydroxylamin kondensiert sich bekanntlich mit salpetriger Säure zu Stickoxydul und Wasser. In der Absicht, die Stickoxydulausbeute zu erhöhen, indem das entstehende Hydroxylamin Gelegenheit erhielt mit reichlich vorhandenem Nitrit auf die genannte Weise zu reagieren, wurde eine Lösung elektrolysiert, die 4 fach normal an Natriumnitrit und 13 fach normal an Ammoniak war. Die Voraussetzungen für das Gelingen des Versuches erwiesen sich allerdings später nach zwei Seiten als verfehlt; es zeigte sich, daß die Kondensation in ammoniakalischer Lösung langsam verläuft, und daß zweitens das Ammoniak überhaupt nicht angegriffen wurde. Dies bewiesen die folgenden Zahlen.

Stromdichte 0.044 Amp./qcm. $t = 17^0$.
Vorelektrolyse: 0.50 Amperestunden.

Anodengas aufgefangen während 0.20 Amperestunden.

Nach Abs. m. H_3PO_4:	65.4 ccm
Nach Abs. m. Pyrogallol:	65.4 „
— $+ H_2$:	78.0 „
m. Knallgas explodiert:	78.0 ccm
Kontraktion:	0.0 „

also 65.4 ccm reiner Stickstoff.

Durch Oxydation von Ammoniak hätten, bei quantitativer Verwendung des Stromes zur Stickstoffbildung, höchstens

27.2 ccm N_2

entstehen können. Im ganzen wurden

1.99 Amperestunden

zugeführt. Durch Oxydation von Nitrit hätten sich nach der Gleichung

$$NO_2' + O = NO_3'$$

2.34 g HNO_3

bilden können. Nachdem im eingedampften Rückstand das Nitrit mit Methylalkohol und Schwefelsäure[1] entfernt war, ergaben sich nach Devarda

2.30 g HNO_3.

[1] Fischer und Steinbach, *Z. anorg. Chem.* 78 (1912), 134.

Der Strom war also vollständig zur Überführung des Nitrits in Nitrat verwendet worden.

Der entwickelte Stickstoff war demnach überhaupt kein Oxydationsprodukt, sondern entsprang einem rein sekundären Zerfall.

Dem Versuch läßt sich entnehmen, daß das Stickoxydul einer niedrigeren Oxydationsstufe als der Stickstoff entspricht, und daß die Hauptquelle des bei der Ammoniakoxydation auftretenden Stickstoffs das in der Anodenfläche zerfallende Ammoniumnitrit ist.

Abhängigkeit des Anodenpotentials von der Ammoniakkonzentration.

Die Messungen wurden auf gleiche Weise wie die vorhergehenden durchgeführt, die an Ammoniak 1—13 fach und an Ammoncarbonat 1 fach normalen Lösungen nach Aufnahme der Anodencharakteristik weiter elektrolysiert und die Oxydationsprodukte quantitativ bestimmt. Die analytischen Ergebnisse sind im Abschnitt B. unter „Veränderung der Ammoniakkonzentration" zusammengestellt.

An grauem Platin ergaben sich als Reduktionspotentiale

	$t = 18°$
NH_3-Konzentration	Potential
1-n.	— 0.021 Volt
2-n.	— 0.030 „
3-n.	— 0.041 „
4-n.	— 0.058 „
5-n.	— 0.064 „
6-n.	— 0.068 „
7-n.	— 0.075 „
9-n.	— 0.081 „
10-n.	— 0.089 „
13-n.	— 0.104 „

Tabelle 5 enthält die Anodenpotentiale für die verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit von der Stromdichte, Fig. 5 deren graphische Darstellung zu Beginn der Elektrolyse.

Vergleicht man die Kurven der Figg. 4 und 5, so sieht man, daß eine 8—9 fach normale Ammoniaklösung ungefähr dieselbe Lage, also gleiches Reduktionsvermögen besitzt wie die doppelt normale alkalische Nitritlösung.

Wenn man die NH_3-Konzentration des Elektrolyten von 1 bis auf 5 fach normal steigert, so tritt an Stelle der Nitratbildung

Tabelle 5.

$t = 18^0$

Stromdichte	0.004	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06 Amp./qcm
NH_3-Konzentr.	Potential: Volt gegen n-Calomelelektrode						
1-n.	+1.180	1.233	1.274	1.305	1.325	1.337	1.346
2-n.	1.116	1.227	1.262	1.295	1.315	1.324	1.336
3-n.	1.160	1.221	1.243	1.263	1.284	1.296	1.305
4-n.	1.118	1.170	1.212	1.243	1.264	1.275	1.283
5-n.	1.099	1.139	1.181	1.202	1.232	1.253	1.274
7-n.	1.058	1.097	1.140	1.180	1.195	1.211	1.222
9-n.	1.014	1.035	1.066	1.098	1.119	1.130	1.139
13-n.	0.933	1.975	1.995	1.005	1.014	1.035	1.045

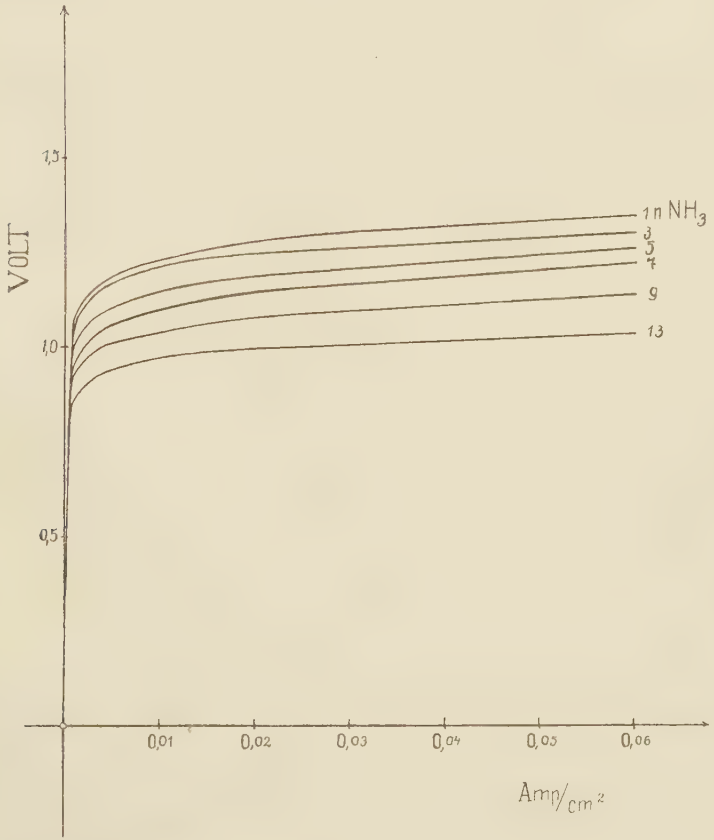


Fig. 5.

rasch starke Stickstoff- und Stickoxydulentwickelung, worauf bei der Erläuterung der Kurven von Fig. 2 hingewiesen ist. Der Verlauf

des Anodenpotentials zeigt jedoch ein ganz gleichmäßiges Herabsinken mit steigendem Ammoniakgehalt:

Stromdichte: 0.044 Amp./qcm. $t = 30^0$.

NH_3-Konzentration	Potential
1-n.	+ 1.41 Volt
2-n.	+ 1.346 „
3-n.	+ 1.305 „
4-n.	+ 1.283 „
5-n.	+ 1.262 „
7-n.	+ 1.210 „
9-n.	+ 1.128 „
13-n.	+ 1.035 „

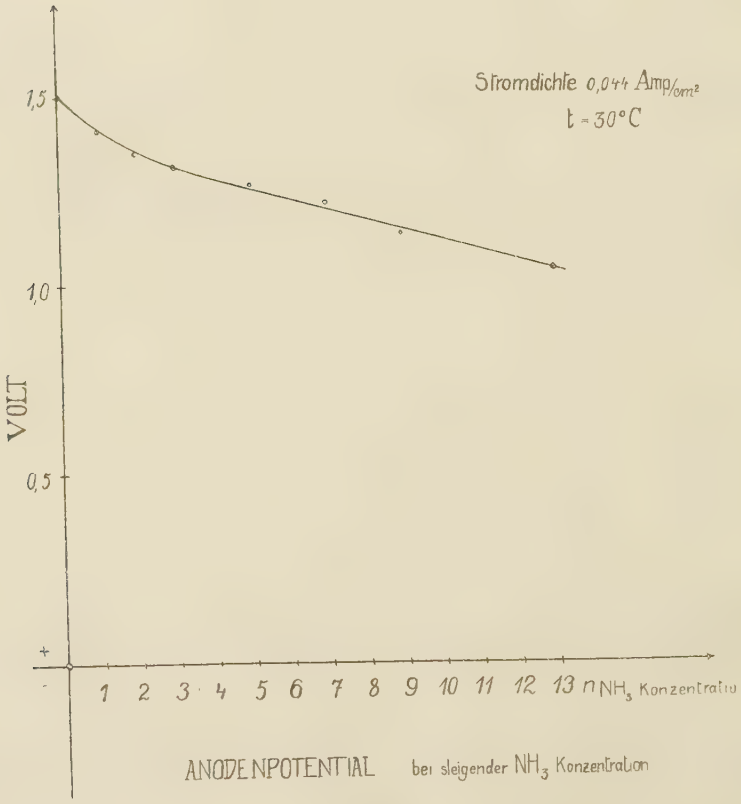


Fig. 6.

Das Potential nähert sich dem bei der Oxydation von Nitrit zu Nitrat herrschenden. Je weiter es heruntergeht, um so geringer

wird natürlich die Geschwindigkeit dieser letzten Reaktion und um so mehr Zeit bleibt dem Ammoniumnitrit, unter Stickstoffentwickelung zu zerfallen.

D. Der Verlauf der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks.

Von dem ganzen Verlauf der Oxydation des Ammoniaks an einer Platinanode gibt Fig. 7 eine schematische Darstellung. Die

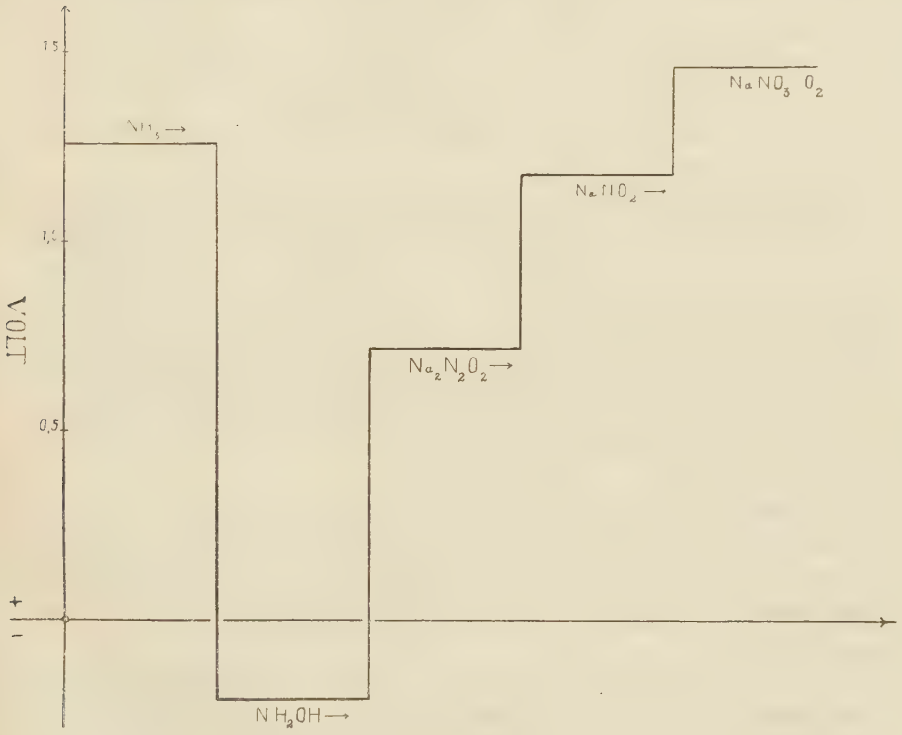


Fig. 7.

Ordinaten sind die Potentiale für die Stromdichte 0.044 Amp./qcm. Nicht präzis definierbar ist das Potential der Ammoniaklösung, da es nicht bloß den Übergang zur nächsten Oxydationsstufe charakterisiert, sondern einen Mittelwert der während der nacheinander durchlaufenen Stadien herrschenden Potentiale darstellt.

Der erste Schritt, der Angriff der Ammoniakmolekel, ist der schwerste. Hat sich aber das erste Oxydationsprodukt gebildet, so liegt in diesem eines der stärksten Reaktionsmittel vor, dessen Weiteroxydation in äußerst kurzer Zeit, bei bedeutend tieferem

Potential vor sich geht, so daß meßbare Konzentrationen im Elektrolyten nicht erhalten bleiben können. Eine elektrolytische Darstellung von Hydroxylamin aus Ammoniak, etwa mit abgestuftem Anodenpotential, ist deshalb vollkommen ausgeschlossen. Sucht man sich ein Ventil offen zu halten, indem man mit einer Anode mit kleinerer Überspannung des Sauerstoffes arbeitet, so entweicht der meiste Sauerstoff unverbraucht. Auch durch Verwendung von Katalysatoren gelingt es nicht, das Potential genügend weit herabzudrücken, um der sofortigen Weiteroxydation vorzubeugen.

Die zweite Stufe, das Oxydationsprodukt des Hydroxylamins, ist ebenfalls ein noch leicht oxydabler Körper. Infolge seiner leichten Zersetzlichkeit zu gasförmigen Produkten entzieht sich ein Teil der weiteren Oxydation.

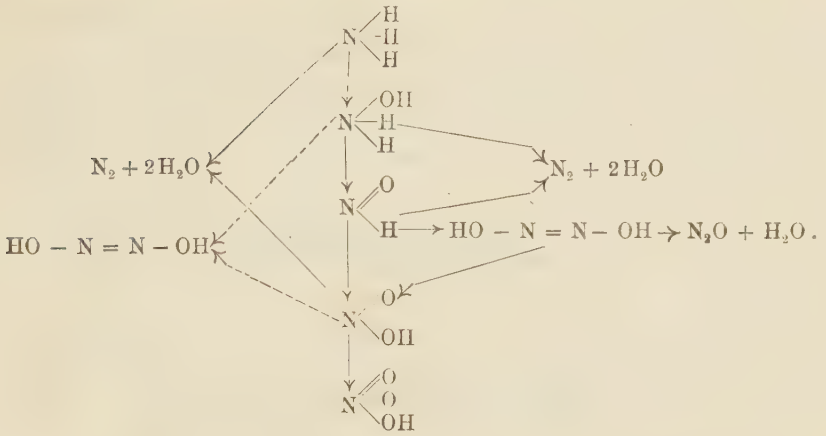
Das gleiche trifft für das letzte Zwischenprodukt, das Nitrit, zu. Das Anodenpotential äquivalenter Lösungen liegt aber für Nitrit nur wenig tiefer als für Ammoniak. Vermehrt man die Konzentration des letzteren, so kann man die Oxydationsgeschwindigkeit des Nitrits so weit verkleinern, daß es fast quantitativ zerfällt. Ebenso kann man durch Einhaltung einer niedrigen Stromdichte die in der Anodenfläche herrschende Nitritkonzentration im Verhältnis zur Ammoniakkonzentration verringern und einen Erfolg in gleicher Richtung erzielen.

Arbeitet man schließlich mit katalytisch wirksamen Anoden, so geht die Oxydation von Ammoniak leichter vor sich, als die von Nitrit, und wenn man für genügende, konstante Hydroxylionenkonzentration sorgt, läßt sich Nitrit als Endprodukt in guter Stromausbeute fassen.

Durch Erhöhung der Temperatur vergrößert man die Reaktionsgeschwindigkeit, die Zwischenstadien werden noch rascher durchlaufen und man erzielt eine Zunahme der Nitratbildung. In Konkurrenz damit tritt aber bei höherer der Temperatur ebenfalls rascher vor sich gehende Zerfall von Nitrit und Hyponitrit. Bei weiterer Temperatursteigerung überholt der zweite Vorgang den ersten und die Nitratbildung geht wieder zurück.

Als vervollständigtes Schema für die anodische Oxydation des Ammoniaks und der dabei entstehenden Produkte ergibt sich das Bild (S. 37):

Die untereinanderstehenden Verbindungen sind als Durchgangsprodukte aufzufassen. Je nach den Versuchsbedingungen können zwischen diesen Reaktionen eintreten.



Der Zusammentritt von Hydroxylamin mit Nitroxyl zu Stickstoff und Wasser kommt bei der Oxydation von Ammoiak kaum in Betracht; geht man aber von Hydroxylamin aus, so kann er zur Hauptreaktion werden.

Die Kondensation von Hydroxylamin mit Nitrit zu Hyponitrose tritt in alkalischer Lösung in geringem Umfang ein. Das in ammoniakalischer Lösung auftretende N_2O entstammt der aus Nitroxyl entstehenden Hyponitrose.

Zusammenfassung.

1. Das Auftreten von Stickoxydul bei der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks wird qualitativ sichergestellt durch Isolierung des Gases im verflüssigten Zustand.

2. Die Verteilung der Stromarbeit auf die einzelnen Anodenprodukte Stickoxydul, Stickstoff, Sauerstoff wird an ammoniakalischen Ammoncarbonatlösungen in ihrer Abhängigkeit von Anodenmaterial, Ammoniakkonzentration, Temperatur und Stromdichte eingehend untersucht.

3. Der Verlauf der Oxydation der als Zwischenprodukte vermuteten Verbindungen, Hydroxylamin, Hyponitrose und Nitrit, wird unter gleichzeitiger Messung der dabei herrschenden Anodenpotentiale ermittelt, und ebenso der Einfluß der Ammoniakkonzentration auf das Anodenpotential festgestellt.

4. Aus den Potentialmessungen wird die Beständigkeit der verschiedenen Oxydationszwischenstufen diskutiert und gezeigt, daß der erste Angriff der Ammoniakmolekel von allen Anodenvorgängen das höchste Potential verlangt, und nur bei geeigneten Verhältnissen

von Konzentration, Stromdichte und Temperatur, die Bildung von Ammonnitrat als Endprodukt unterdrückt werden kann.

5. Aus den analytischen Bestimmungen und den elektrischen Messungen wird ein Schema der anodischen Oxydation des Ammoniaks aufgestellt, das die aufeinanderfolgenden Stufen, Ammoniak, Hydroxylamin, Nitroxyl resp. Ammoniumhyponitrit, Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat enthält und über die als Nebenreaktionen auftretenden Gase Stickoxydul und Stickstoff Rechenschaft ablegt.

Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt, Oktober 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1914.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	105—109
A. Identifizierung der bei der Elektrolyse von Ammoniak entstehenden Produkte	109—113
B. Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Anodenvorgänge	113—115
Methodisches	113—115
I. Zusammensetzung des Anodengases bei verschiedenem Anodenmaterial	115—116
II. Veränderung der Ammoniakkonzentration	116—119
III. Einfluss der Temperatur	119—122
IV. Einfluss der Stromdichte	122—123
V. Konstanz der Vorgänge während der Elektrolyse	123—124
Diskussion der Ergebnisse	124—127
C. Anodenpotentiale	127—133
Messmethoden	127—128
1. Ammoniak	128
2. Hydroxylamin	129—131
3. Hyponitrit	132
4. Nitrit	133
5. Nitrat	133
Relative Oxydierbarkeit von Nitrit und Ammoniak	134—136
Abhängigkeit des Anodenpotentials von der Ammoniak-Konzentration	136—139
D. Der Verlauf der elektrolytischen Ammoniak-Oxydation	139—141
Zusammenfassung	141—142

Vita.

Ich Gustav Oesterheld von Basel wurde am 9. März 1890 geboren, als Sohn des Gustav Oesterheld, Kaufmann von Basel, und dessen Frau Susanne geb. Riesterer.

In Basel besuchte ich die Primar- und Realschule und bestand im Herbst 1908 die Maturität an der oberen Realschule.

In der Absicht mich der Maschinentechnik zuzuwenden, verbrachte ich darauf eine zweijährige Lehrzeit in den Werkstätten der elektrotechnischen Fabrik G. Meidinger & Co.

Vom Wintersemester 1910—11 ab studierte ich Chemie an der Universität Basel. Seit November 1912 bin ich als Unterrichts-Assistent an der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt angestellt und widmete mich seitdem der Ausarbeitung meiner Dissertation. Meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. Fr. Fichter, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, möchte ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren A. Bernoulli, Fr. Fichter, R. Fueter, H. Kreis, A. Hagenbach, J. Obermiller, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon und H. Zickendraht.

Allen sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.